

浮選による研削屑からの二,三の機能性複合酸化物の回収

著者	谷 峰
号	1419
発行年	1991
URL	http://hdl.handle.net/10097/6692

氏 名	谷 峰
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 資源工学専攻
学 位 論 文 題 目	浮選による研削屑からの二, 三の機能性複合酸化 物の回収
指 導 教 官	東北大学教授 松岡 功
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 杉本 忠夫 東北大学教授 奥脇 昭嗣

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

戦後の目ざましい技術革新によって、ハイテク産業が急速な発展を遂げるに至った。したがって、新機能創製による技術革新に不可欠の素材であるレアメタルへの期待が益々大きくなっている。しかし、世界の鉱物資源が需要の増大と共に枯渇しつつ、地下資源の残存量が少なくなる一途をたどっている。一方、工業国への鉱物資源の輸入は、工業製品の製造、消費、および廃棄により金属の濃集が起り、都市鉱山を形成しつつあると言える。

以上のことから、近年、資源、環境問題の深刻化に対応する方法の一つとして、省資源、低コスト化を伴う資源の再利用（リサイクリング）技術の開発が一段と注目されてきた。特にレアメタルのように賦存量が少なく、かつ資源の偏在性が著しいもの場合には、その効果がはなはだ大きい。

レアメタル製品加工屑などの廃棄物は天然鉱石と比べ、レアメタル品位が高く、また、排出源が固定していることから、そのリサイクリングは容易であり、レアメタルの安定供給に大きく寄与できると考えられる。

半導体素子は基板の上に作られるため、機能性酸化物はウェハーに加工する必要がある。一般に、ウェハーの直径は80~100mmで、厚さは400~500 μ m 程度であり、その加工歩留りは50%位で、結晶塊の約半分は研削屑となる。

研削屑には多量の研磨剤（高純度 SiC）が混合されているため、有価成分の品位が低く（約 6 %

～10%)、そのまま製錬の原料として使用することができない。研削屑をより経済的、効果的に濃縮、分離し、再資源化する技術が要望されている。

研削屑と研磨剤を分離する方法として浮選法は比重選鉱、磁力選鉱に比べて、適用サイズが小さく、表面の選択的疎水化により、広範囲な種類の鉱物を分離できるため、鉱物選別の主流となっている。本研究は、三種類の機能性複合酸化物を研磨加工する際に発生する研削屑を対象として、これらの機能性複合酸化物と研磨剤のグリーンカーボランダム（GC）を浮選分離回収する方法について基礎的な研究を行ったものである。

第2章 ガドリニウム・ガリウム・ガーネットの浮遊性と多価陰イオンによる活性効果

本章ではガドリニウム・ガリウム・ガーネット（GGG）とグリーンカーボランダム（GC）のDAAによる浮遊性およびGGGの浮遊における多価陰イオンの活性効果について調べた。GGGの電荷零点はpH7.3で、それよりアルカリ性pH領域では浮遊し、酸性pH領域では浮遊しないが、硫酸、蓚酸および磷酸を添加すると酸性pHでもGGGが高い浮遊性を示した。一方、GCはほぼ全pH領域に負に荷電しているため、低pH領域以外で高い浮遊性を示した。研削屑のGGGを回収するために、含有量の少ないGGGを浮遊させる必要がある。そのため、GCが比較的低い浮遊性を示す低pH領域で、GGGへ硫酸、磷酸、蓚酸イオンの多価陰イオンの活性作用を利用して、GCと分離することを調べた。

硫酸イオンはpH3以下、蓚酸イオンはほぼ全pH領域、磷酸イオンは約pH4～8でGGGの浮遊率を増大させることがわかった。GGGのゼータ電位は硫酸、磷酸イオンの存在下でpH3～4以上において、蓚酸イオンの存在下ではほぼpH全域で正から負に逆転し、これらの多価陰イオンはGGGの表面に特異吸着することを示唆した。これらの多価陰イオンの存在下でGGGへのDAAの吸着量は増大するが、磷酸イオンの活性化はGGGのゼータ電位を逆転し、DAAの静電的吸着を促進することによって行われるのに対して、硫酸イオンのそれは特異吸着された硫酸イオンとDAAとの化学的相互作用によって起こることを明らかにした。

第3章 ガドリニウム・ガリウム・ガーネットとグリーンカーボランダムの浮選分離

DAAによるGGGとGCの浮選分離においては、酸性pH領域でGGGを浮遊させると共に、GCを抑制する必要がある。本章では、DAA浮選におけるGCに対する各種の有機コロイド系抑制剤の効果を比較し、とうもろこし澱粉がもっとも抑制効果が強いことを見出した。GGGとGCの混合物及び実際の研削屑に対して H_2SO_4 酸性、及び $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸性でとうもろこし澱粉をGCの抑制剤として用い、浮選を行い、いずれの酸を使用した場合もpH2以下においてGGGが選択的に浮遊するが、 H_2SO_4 酸性の方が $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸性よりも分離性が優れていることを示した。

さらに、とうもろこし澱粉の抑制機構について検討した。酸性pHではとうもろこし澱粉はGGGに対するよりもGCに選択的に吸着することを認め、GCへのとうもろこし澱粉の吸着はとうもろ

こし澱粉分子中の水素原子と GC 表面の酸化被膜中の酸素原子との水素結合により行われるが、酸性 pH 領域では GC の低い負電位のために有利に行われること、および GGG に対しては、この pH 領域では表面の酸素原子に H^+ イオンが強く結合していることとくに硫酸イオンが存在する場合にはそれが強く特異吸着しているために、とうもろこし澱粉の吸着は妨げられ、とうもろこし澱粉は GC に対して選択的吸着するものと推察した。また、とうもろこし澱粉の存在により、GC への DAA の吸着量が増加するが、とうもろこし澱粉と DAA の間で錯体あるいは包接化合物を形成し、DAA がとうもろこし澱粉の螺旋状構造に閉じ込められて、吸着 DAA が表面疎水化に寄与できず、とうもろこし澱粉の親水性により、GC の抑制が起こると解釈した。

なお、各種の陰イオン性捕収剤による GGG と GC の浮選分離について検討したが、いずれの捕収剤を用いても、良好な分離結果が得られなかった。

第 4 章 イットリウム・アルミニウム・ガーネットとグリーンカーボランダム の浮選分離

本章は機能性複合酸化物のイットリウム・アルミニウム・ガーネット (YAG) の DAA 及び AP845 # による浮遊性および GC との浮選分離について検討した。YAG の電荷零点は pH7.5 であり、DAA を用いた場合の浮遊性は、pH7.5 以下の正に荷電している領域では低いが、GGG の場合と同様に硫酸イオン、蓚酸イオンが YAG 表面に特異吸着し、DAA による浮遊性を増大することを認めた。この場合硫酸イオンの存在下では YAG が正に荷電している場合でも浮遊性が増加するのに対して、蓚酸イオンの存在下では、YAG のゼータ電位が負に逆転しないと、浮遊性が増加しないことを示し、硫酸イオン存在下での DAA の吸着は吸着した硫酸イオンとの化学的相互作用によって起こり、蓚酸イオンの存在下でのそれは静電的作用によってのみ起こると推察した。

さらに、YAG と GC の混合物に対して浮選を行い、 H_2SO_4 酸性あるいは $H_2C_2O_4$ 酸性において、とうもろこし澱粉を GC の抑制剤として用いることにより、YAG を選択的に浮遊させ得ることおよび YAG-GC 系においては GGG-GC 系と異なり、 $H_2C_2O_4$ 酸性の方が H_2SO_4 酸性よりも良好な分離結果が得られることを示した。

また、捕収剤として陰イオン性である AP845 # を用いると、YAG は酸性、中性 pH 領域で高い浮遊率を示すが、GC は酸性 pH 以外殆ど浮遊しないことおよびとうもろこし澱粉の適量添加は YAG の浮遊性に影響を与えないが、GC が酸性 pH 領域での浮遊性を抑制することを見出した。

AP845 # の存在下において、YAG のゼータ電位は負の方向に大きく変化するが、GC のそれは殆ど浮遊しないことを認め、AP845 # は YAG 表面に選択的に特異吸着するものと推察した。

YAG と GC の混合物に対して浮選を行い、GC の抑制剤としてとうもろこし澱粉を適量使用すると、pH3 以下の領域で YAG を選択的に浮遊させ得ることを見出した。

最後に、以上の浮選方法による分離結果を比較し、 $H_2C_2O_4$ 酸性での DAA による浮選によるそれが最も良好であることを示した。

第5章 ニオブ酸リチウムとグリーンカーボランダムの浮選分離

本章はニオブ酸リチウム (LN) の浮遊性及び GC との浮選分離を調べたものである。DAA による LN の浮遊性は中性ないしアルカリ性で高く、強酸性で急激に減少することおよび GGG, YAG と異なり、多価陰イオンによって活性化されないが、フッ化物により活性化され、低 pH 領域でも浮遊するようになることを見いだした。

LN 表面へのフッ化物の吸着量は pH 4～5 で高いことおよびその pH 領域での LN のゼータ電位がフッ化物の存在により最も大きく負の方向に変化すること、およびその pH 領域でのバルク溶液へのニオブの溶解量が極めて小さいことなどから、フッ化物はニオブフルオロ錯体としてではなく、フッ化物イオンとして LN 表面のニオブのサイトに吸着されるものと推察した。

また、フッ化物の存在により DAA の吸着量が増加することを認め、吸着量とゼータ電位との関係から、DAA の吸着量の増加は負のゼータ電位を高め、静電的相互作用を有利にすることよるばかりでなく、表面に吸着したフッ化物との化学的相互作用も関与するものと推察した。LN と GC の混合物に対して浮選を行い、LN をフッ化物で活性化し、とうもろこし澱粉を GC の抑制剤として用いると、DAA により pH 4 以下の酸性領域において、LN が選択的に浮遊し、GC と良好に分離できることを示した。

第6章 結 論

本章は結論であり、本研究の結果をまとめたものである。

審 査 結 果 の 要 旨

機能性複合酸化物を加工する際に大量の研削屑が発生するが、研削屑の中には資源的に貴重なレアメタルが含まれている。このような研削屑からレアメタルを分離回収してリサイクリングすることは資源の確保と環境保全の立場からきわめて重要である。

本論文は、研削屑から複合酸化物を浮選により分離回収することを目的として、3種類の複合酸化物を取り上げ、これらの水溶液中での界面電気化学的性質、種々の浮選試薬の作用について検討し、それぞれの複合酸化物の研削屑からの浮選分離条件を明らかにしたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、ガドリニウム・ガリウム・ガーネット（GGG）の浮遊性が陽イオン捕収剤であるドデシルアミン酢酸塩（DAA）を用いる時、研磨剤であるグリーンカーボランダム（GC）の浮遊し難い酸性pH領域で、硫酸、燐酸あるいは蔞酸イオンにより活性化されることを見出し、その機構を検討している。その結果、燐酸イオンの活性化はGGGのゼータ電位を負に逆転させ、DAAの静電吸着を促進することによるが、硫酸イオンのそれは特異吸着された硫酸イオンとDAAとの化学的相互作用によることなどを明らかにしている。

第3章ではDAA浮選における各種抑制剤の効果を比較して、とうもろこし澱粉が酸性pH領域でGGGに対するよりもGCに対して選択的に吸着し、GCを強く抑制することを見出し、硫酸あるいは蔞酸酸性（pH2以下）で、GCの抑制剤としてとうもろこし澱粉を用いると、GGGとGCの浮選分離が可能であることを示している。

第4章では、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（YAG）のDAAによる浮選挙動はGGGのそれと類似しており、第3章と同様な浮選条件でYAGをGCから分離できることを認めている。さらに、陰イオン性捕収剤であるAP845#がYAG表面に化学吸着して、YAGをGCから選択的に浮選分離できることを見出している。

第5章では、ニオブ酸リチウム（LN）とGCの浮選分離を検討し、DAAによるLNの浮遊性はGGGあるいはYAGのそれと異なり、多価陰イオンによって活性化されず、弗化物イオンによって活性化されることを見出し、その活性化機構とGCとの浮選分離条件を明らかにしている。第3～5章の結果は、レアメタルの分離・回収の実現に道をひらくもので、いずれも応用上重要な成果である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、研削屑から機能性複合酸化物の浮選による分離回収について検討し、複合酸化物に対する種々の浮選試薬の作用に関して新しい知見を得て、研磨剤との浮選分離条件を明らかにしたもので、資源工学、環境工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。